

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-045233

(43)Date of publication of application : 18.02.1994

(51)Int.Cl. H01L 21/027  
G03F 1/16  
H01L 21/302

(21)Application number : 05-065361

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 24.03.1993

(72)Inventor : UHEYAMA KOUSUKE  
MATSUO TADASHI  
OKUBO KINJI  
NOGUCHI FUMINOBU  
TANAKA SHOJI  
FUKUHARA NOBUHIKO

(30)Priority

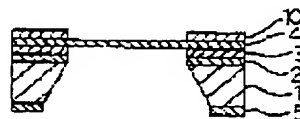
Priority number : 04 74898 Priority date : 31.03.1992 Priority country : JP

(54) MANUFACTURE OF MEMBRANE AND MEMBRANE AND BLANK USED IN THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a manufacture in which a variety of materials of a thin film for membrane can be selected regardless of resistance to a back etching solution and a proper film thickness of the thin film can be obtained and further an occurrence of breakage or unnecessary strain of the thin film for membrane accompanied by the manufacture can be suggested and provide a membrane and a blank.

CONSTITUTION: In a substrate in which a first layer 2, a second layer 3 and a thin film 4 are sequentially installed on a base material 1, the first layer 2 is formed as a stopping layer of a back etching to the base material 1, and the second layer 3 is formed as a stopping layer of a dry etching for removing the first layer 2, and then the second layer 3 is removed by an etching. Preferably, a third layer 10 is further formed on the thin film 4 and is removed by the etching after removing the first layer 2.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

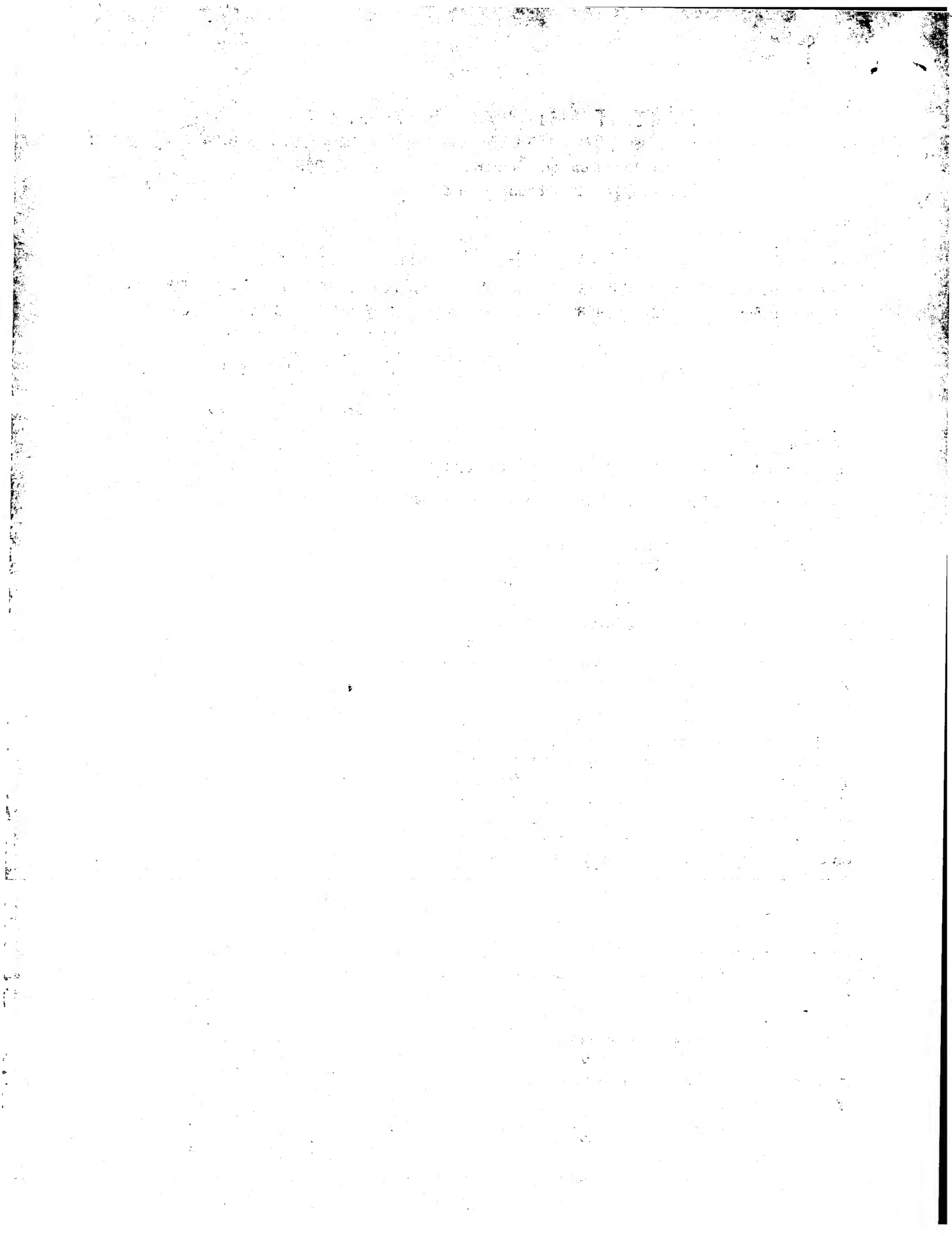
[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]



(請求項1) 薄層が基材上に形成されており、該基材にバッキングを施すことによってメンブレンが形成される膜と第ニの層と該薄層と該基材上にこの順に設けられ、第一の層を該基材のバックエッチングの停止圈に対して、該第一の層を該基材のバックエッチングの停止圈に使用し、該第二の層を該第一の層を除去するドライエッチングの停止圈に使用し、次いで該第二の層を該第一の層により除去することと特徴とするメンブレンの製造方法。

【請求項2】前記メンブレンの製造方法において、前記①順で該導電膜上にさらに第三の層が設けられた基板に対して、前記第一の層を除いた後に、前記第二の層ならびに該第三の層をエッチングにより除去すること特徴とする請求項1記載のメンブレンの製造方法。

【請求項3】前記第三の層を部分的に残すことを特徴とする請求項2記載のメンブレンの製造方法。

(請求項4) 前記第三の層の材質が金属からなることを特徴とする請求項2乃至3記載のメンブレンの製造方法。

【請求項5】前記第三の層は膜厚が10nm以上を有する硬膜であることを特徴とする請求項2乃至4記載のメブレンの製造方法。

(請求項6)前記第二の層の材質が金属からなることを特徴とする請求項1乃至5記載のメンブレンの製造方法。

請求項7)前記第二の圈は厚みが1.0mm以上を有する海鹽であることを特徴とする請求項1乃至6記載のメ  
ブレンの製造方法。

【請求項8】前記第一の層の材質が、窒化シリコン、炭素シリコン、窒化ホウ素あるいはホウ素ドーピングダシリコンのいずれかよりなることを特徴とする請求項1乃至5に記載のメンブレンの製造方法。

請求項9)前記第一の層は膜厚が10nm以上を有する導電性薄膜であることを特徴とする請求項1乃至8に記載のインプレンの製造方法。

請求事項10）特状をなす支持基材上に張られた潤滑と  
て提供されてゐるメンブレンにおいて、第一の層と第  
二の層と該潤滑とが該支持基材上にこの順に設けられて  
ゐる、該第一の層と該第二の層との材質は、いずれも炭素  
やセラミックスとは異なること、該第一の層は該支持基材よ  
りも少なくとも一種類のエッチング液に対して耐性が高  
く、該第二の層は該第一の層よりも少なくとも一種類の  
酸に対して耐性を高いこと、以上を満た  
すことを特徴とするメンブレン。

【請求項11】前記メンブレンにおいて、前記の順でさ  
らに該膜上に第三の層が設けられてあり、該第三の層  
の材質は該基材や該膜とは異なること、そして該第三  
の層は少なくとも該文持基材の上方に設けられているこ  
とを特徴とする請求項10記載のメンブレン。

(11)特許申請公開番号

特開平6-45233

(43)公明日 平成6年(1994)2月18日

(51)Int.Cl.	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 L 21/027				
C 03 F 1/16		A 7369-2H		
H 01 L 21/302		E 9277-4M		
		7352-4M	H 01 L 21/ 30	3 3 1 M
審査請求 未請求 請求項の数22(全 9 頁)				
(21)出願番号	特願平5-65361	(71)出願人	000003193	
(22)出願日	平成 5 年(1993) 3 月24日		凸版印刷株式会社	
(31)優先権主張番号	特願平4-74898	(72)発明者	植山 公助	東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印
(32)優先日	平 4 (1992) 9 月31日		東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内	凸版印
(33)優先権主張国	日本 ( J P )	(72)発明者	松尾 正	東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印
			印刷株式会社内	
		(72)発明者	久之保 敏司	東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印
			印刷株式会社内	
				最終頁に続く

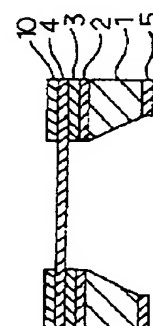
【54】【発明の名称】 メンブレンの製造方法とメンブレンをとしてそれに用いるブラジック

【57】(25) (修正有)

原料の所産

に、また、このようにして、多様な選出されるようにし、また、選出されたものの得られるようにする。さらに、製造に伴うメンブレン用の材料の腐蝕や不要な荷重の発生を防止することが出来る製造方法とメンブレンとを供給する。

(構成) 第一の母2と第二の母3の増3と前記増4より同じ増4を母1上にこの順に重ねられた基座に対して、第一の母2は母1とこの増4エッチングの停止源により、第二の母3は母1とこの増4エッチングの停止源により、第三の母4は母1とこの増4エッチングの停止源により除去する。好ましくは、第一の母2と第二の母3をエッチングにより除去する。好ましくは、第二の母2と第三の母3の増10を剥がして母1よりよくは母4上にさらに母3の増10を剥がして母1よりよくは母4上にエッチングにより除去すること、を特徴とする。





れば目的や制約に応じて各様に選択できる。例えば、いわゆる腐蝕性、炭化物、炭化物、金属、セラミックス、樹脂等々がだちに挙げられる。また、炭化シリコン、窒化シリコン、窒化ホウ素あるいはホウ素ドーピングシリコン等のようにバックエッチング液に対して耐性のある公知の材料のものをメンブレン用遮膜として用いることが可能であるの言うまでもない。炭素遮膜の透明性に限れば、例えば炭化シリコン、ダイヤモンド、グラファイト、シリコン等が考えられる。また、層構造に関しても、成膜さえ可能であれば目的や制約に応じて各様に選択でき、単層に限らず多層として形成することも、いうまでもなく支障はない。

【0040】バックエッチングのマスク用遮膜5の材料としては、バックエッチング液に対する耐性が必須であり成膜さえ可能であれば、各様に選択可能である。例えば、炭化シリコン、窒化シリコン、窒化ホウ素あるいはホウ素ドーピングシリコンが一般的に挙げられる。

【0041】(図3)はバックエッチングのマスク用遮膜5にバックエッチングのための遮部分6を覆ってシリコン基材1を露出したところを示している。次に遮部分6からバックエッチングを行うとバックエッチング停止層2でバックエッチングの速度が低下して、エッチングが停止した状態になり、バックエッチングが終了する(図4)。

【0042】バックエッチング液は有機アルカリ液、あるいは水酸化ナトリウム等の無機アルカリ液、更には停止層の材質を溶ぶことによってフック酸等の酸性エッチング液も使用可能である。

【0043】バックエッチング液を除去した後にバックエッチング停止層2を反応性イオンエッチングを用いてドライエッチングするとドライエッチング停止層3でバックエッチング停止層2のドライエッチングが停止する(図5)。

【0044】ドライエッチング終了後にはメンブレン用遮膜4とドライエッチング停止層3が分離した状態から、シリコン基板上に支持されて保持されている。(図6)の工程ではドライエッチング停止層3を除去してメンブレンが完成する。

【0045】ドライエッチング停止層3がクロム系の層である場合は、窒素セリウムアンモニウム液によってエッチング除去できる。鉄、ニッケルに対しては塩化第二鉄溶液が使用できる。その他の金属をドライエッチングの停止層に用いた場合にもそれぞれの金属の酸化還元電位より適当な電位を用いてエッチング除去することができ、

【0046】X線露光用マスクでは(図1)の断面図に示すようにメンブレン上にX線吸収体パターン7を形成する。

【0047】以下に本発明に係るメンブレンとその製造方法の二つ目を(図12)から(図16)を用いて最

明する。

【0048】(図12)は本発明のメンブレンを作製するためのブラッキングである。シリコン基材1の一方の面に前記第一の層に相当するバックエッチング停止層2を形成し、さらに前記第二の層に相当するドライエッチング停止層3と、メンブレン用遮膜4、および前記第三の層に相当する至縁和層10を成膜する。メンブレン用遮膜4とは反対側のシリコン基材面にはバックエッチングのマスク用遮膜5を形成する。

【0049】やはり、バックエッチング停止層2、ドライエッチング停止層3、メンブレン用遮膜4、バックエッチングのマスク用遮膜5そして至縁和層10は、スパッタリング法、真空蒸着法、化学的気相成長法等により適宜形成が可能である。層厚は成膜の条件により決定できるところから、膜厚をばらばらに選べることも出来る。

【0050】バックエッチング停止層2は炭化シリコン、窒化シリコン、窒化ホウ素、ホウ素ドーピングシリコン等のバックエッチング液に対して耐性のある層を用いる。

【0051】ドライエッチング停止層3はクロム、鉄、ニッケル等の金属、あるいはこれらの合金の主成分とする合金の金属膜が使用できる。

【0052】これらのバックエッチング停止層2およびドライエッチング停止層3のいずれの層厚も共に、前記と同様である。

【0053】また、至縁和層10はドライエッチング停止層3と同じ程度の内部応力を有する遮膜であることが好ましく、材質と膜厚をドライエッチング停止層3と同じ材質、膜厚にするのが望ましく、また製造工程上からも簡便である。

【0054】そして、やはりメンブレン用遮膜4も前記同様であり、成膜さえ可能であれば目的や制約に応じて材質を各様に選択でき、特に何等支障はない。

【0055】また、バックエッチングのマスク用遮膜5の材質としては、バックエッチング液に対する耐性が必須であり成膜さえ可能であれば、各様に選択可能である。例えば、炭化シリコン、窒化シリコン、窒化ホウ素あるいはホウ素ドーピングシリコンが一般的に挙げられる。

【0056】(図13)はバックエッチングのマスク用遮膜5にバックエッチングのための遮部分6を覆ってシリコン基材1を露出したところを示している。次にバックエッチング用遮膜4からバックエッチングを行うとバックエッチング停止層2でバックエッチングの速度が低下して、エッチングが停止した状態になり、バックエッチングが終了する(図14)。

【0057】バックエッチング液は有機アルカリ液、あるいは水酸化ナトリウム等の無機アルカリ液、更には停止層の材質を溶ぶことによってフック酸等の酸性エッチング液も使用可能である。

【0058】バックエッチング液を除去した後にバックエッチング停止層2を反応性イオンエッチングを用いてドライエッチングするとドライエッチング停止層3でバックエッチング停止層2のドライエッチングが停止する(図15)。ドライエッチング終了後にはドライエッチング停止層3とメンブレン用遮膜4および至縁和層10が分離した状態から、シリコン基板上に支持されて保持されている。このためドライエッチング停止層3とメンブレン用遮膜4の応力に差があった場合にもメンブレン用遮膜4がドライエッチング停止層2と至縁和層10に挟まれているために膜に反り等の歪みが生じにくい。

【0059】(図16)の工程ではドライエッチング停止層3と至縁和層10を除去してメンブレンが完成する。ドライエッチング停止層3はバックエッチング停止層2をマスクにして除去する。

【0060】ドライエッチング停止層3および至縁和層10がクロム系の層である場合は、窒素セリウムアンモニウム液によってエッチング除去できる。鉄、ニッケルに対しては塩化第二鉄溶液が使用できる。その他の金属をドライエッチングの停止層に用いた場合にもそれぞれの金属の酸化還元電位より適当な電位を用いてエッチング除去することができ、

【0061】X線露光用マスクでは(図1)の断面図に示すようにメンブレン上にX線吸収体パターン7を形成する。

【0062】次に本発明に係るメンブレンとその製造方法の三つ目を(図17)から(図21)を用いて説明する。

【0063】(図17)は本発明のメンブレンを作製するためのブラッキング上にレジスト層9を形成したものである。シリコン基材1の一方の面にバックエッチング停止層2を形成し、さらにドライエッチング停止層3とメンブレン用遮膜4および至縁和層10を成膜する。メンブレン用遮膜4とは反対側のシリコン基材面にはバックエッチングのマスク用遮膜5を形成する。また至縁和層10の上にはレジスト層9を形成する。レジスト層9はスピンコート方法等により成膜することができ、その他のそれぞれ膜厚および膜の性質、状態、製造方法は前記一つめの説明に示す通りである。

【0064】(図18)はバックエッチングのマスク用遮膜5にバックエッチングのための遮部分6を覆ってシリコン基材1を露出したところを示している。次に至縁和層10からバックエッチングを行うとバックエッチング停止層2でバックエッチングの速度が低下して、エッチングが停止した状態になり、バックエッチングが終了する(図19)。

【0065】前記バックエッチング後にバックエッチング停止層2を反応性イオンエッチングを用いてドライエッチングするとドライエッチング停止層3でバックエッチング停止層2のドライエッチングが停止する。さらに

シリコン基材1のエッチング部分に合せてレジスト層9を露光して部分的に残す。例えば、至縁和層の無いメンブレンの至縁和層以外とか、外周部のみ、外周部より離散的なパターンに残すとか、多様にできる(図20)。

【0066】最後にバックエッチング停止層2とレジスト層9をマスクにしてドライエッチング停止層3と至縁和層10を除去し、レジスト層9を除去することによりメンブレンが完成する(図21)。完成したメンブレンにおいてメンブレンの外周部に至縁和層10を残すことにより、メンブレン用遮膜4の下側のドライエッチング停止層3の応力による歪を緩和することができ、

【0067】X線露光用マスクでは(図11)の断面図に示すようにメンブレン上にX線吸収体パターン6を形成する。

【0068】

【作用】本発明によると、メンブレンを形成する際に基材と至縁和の間に互いに異なるエッチング耐性を持つエッチング停止層の層として作用する二つの層(第一の層はバックエッチングの停止層、そして第二の層は第一の層を除去する際のドライエッチングの停止層)を設けることによって、メンブレン用の遮膜の材質が持つエッチング液に対する耐性の有無にかかわらず、安心に基材をエッチングすることが可能となり、目的に応じた材質と膜厚を有するメンブレンを安定して容易に形成出来るようになる。さらにはメンブレン用の遮膜上に別の第三の層を設けることによって、これを前記エッチング停止層の層とメンブレン用の遮膜との間に生じる応力差による歪を緩和させる層として作用するため、メンブレンに望まれないような歪みが生じたり、製造時にメンブレンが破損したりするような危険を著しく低減することが出来るようになる。

【0069】

【実施例】<実施例1>厚さが0.5mmのシリコン基材の一方の面にバックエッチングのマスク用遮膜として炭化シリコンを0.5μmの厚さにスパッタリング法により成膜した。

【0070】またシリコン基材の反対側の面にはバックエッチングの停止層として炭化シリコンの1.0μm厚の膜、ドライエッチングの停止層として金属クロムの1.0μm厚の膜、メンブレン用の遮膜として2μm厚のシリコンの膜を順次スパッタリング法により成膜した。

【0071】次に、バックエッチングのマスク用遮膜の炭化シリコン膜に反応性イオンエッチングによりバックエッチング用の意を向け、バックエッチング速度として、30%水酸化ナトリウム水溶液を用いて、液温100℃でシリコン基材を適度的にバックエッチングし除去した。バックエッチングの終点は、バックエッチング停止層が露出して、シリコン材とエッチング液との反応が自

己発的に停止してクロム層が現れることから容易に判



【図9】



【図10】



【図11】



【図12】



【図13】



【図14】



【図15】



【図16】



【図17】



【図18】



【図19】



【図20】



【図21】



## フロントページの続き

(72)発明者 野口 文信  
東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印  
刷株式会社内

(72)発明者 田中 正二  
東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印  
刷株式会社内

(72)発明者 福原 信彦  
東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印  
刷株式会社内

(72)発明者 福原 信彦  
東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印  
刷株式会社内

